

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/002358

International filing date: 07 March 2005 (07.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2004 013 750.1

Filing date: 18 March 2004 (18.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 July 2005 (20.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 10 2004 013 750.1

Anmelddatum: 18. März 2004

Anmelder/Inhaber: Stockhausen GmbH, 47805 Krefeld/DE

Erstanmelder: Stockhausen GmbH & Co. KG,
47805 Krefeld/DE

Bezeichnung: Anionische Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen,
Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung

IPC: C08 F, D 21 H

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Juli 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Zitzenvitz", is written over a stylized graphic element resembling a ribbon or a seal.

Zitzenvitz

Anionische Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen, Verfahren zur deren Herstellung sowie deren Verwendung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von anionischen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen, die mindestens ein feinverteiltes, wasserlösliches und/oder wasserquellbares Polymerisat A und eine kontinuierliche wäßrige Phase enthalten, die mindestens ein polymeres Dispergiermittel B aufweisen, die dadurch erhältlichen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen und deren Verwendung als Hilfsmittel bei der Papierherstellung und/oder als Flockungsmittel bei der Sedimentation von Feststoffen.

Eines der Grundprobleme bei der Anwendung wasserlöslicher polymerer Flockungsmittel ist, wie man dieses polymere Flockungsmittel in adäquater Weise in Wasser lösen kann, so daß es für den beabsichtigten Einsatzzweck verwendet werden kann.

20 So wurden schon sehr früh wasserlösliche Polymere als verdünnte wässrige Lösungen bereitgestellt. In den frühen 70 iger Jahren wurden Wasser-in Öl-Emulsionen eingeführt. Unter Verwendung der Wasser-in Öl-Technologie konnten hochmolekulare Polymere, die sich sehr schnell in Wasser lösten, hergestellt werden, so daß diese Technologie bei den Herstellern wasserlöslicher Polymere eine große Akzeptanz fand.

25 Nachteilig an dieser Wasser-in Öl-Technologie war jedoch, daß diese Emulsionen substantielle Mengen an Kohlenwasserstoffflüssigkeit in Form von Ölen enthielten, deren Einbringen in Systemen, in denen wasserlösliche Polymere üblicherweise verwendet werden, nur bedingt möglich war.

30 Eine weitere Entwicklung wasserlöslicher polymerer Flockungsmittel waren Verfahren zur Herstellung von Dispersionen wasserlöslicher kationischer Polymere. Diese Polymere wurden in einem wäßrigen Salz oder einer Salzlösung hergestellt, in der das Polymer unlöslich war. Nachteilig an solchen wie z.B. in der US 4 929 655 und 5 006 590 beschriebenen Herstellungsverfahren ist, daß diese Verfahren praktisch auf die Herstellung von Dispersionen kationisch geladener wasserlöslicher Polymere beschränkt ist, die mindestens einen Anteil an einem hydrophobischen modifizierten kationischen Monomer aufweisen.

Demgegenüber können diese Verfahren nicht ohne weiteres auf die Herstellung anionisch geladener wasserlöslicher Polymere übertragen werden, die üblicherweise als Flockungsmittel und als Entwässerungsmittel und Retentionshilfen in der Papierindustrie zum Einsatz kommen.

5

In der US 5 837 776 wird ein Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher anionischer Dispersionspolymeren beschrieben, durch das wässrige Dispersionen von wasserlöslichen nichtionisch und anionisch geladenen Vinyl- und Allyl-Additionspolymeren durch Polymerisation in Gegenwart eines anionisch geladenen wasserlöslichen polymeren Stabilisierungsmittels in einer gesättigten Salzlösung bei einem pH-Wert von 2 bis 5 erhalten werden. Der Salzgehalt dieser Dispersionen beträgt 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, wobei der Anteil des Stabilisierungsmittels 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, beträgt. Diese polymeren anionisch geladenen Stabilisierungsmittel weisen ein Molekulargewicht von 100 000 bis 5 00 000 auf und sind bevorzugt Polymere und Copolymere von Acrylamidomethylpropansulfonsäure (AMPS), das zu mindestens 20 Mol-% in den Polymeren enthalten ist.

10

15

Die US 6 265 477 beschreibt eine wässrige Dispersion eines dispersen hochmolekularen wasserlöslichen anionischen oder nichtionischen Polymers, das durch Polymerisation mindestens eines anionischen und nichtionischen Monomeren in Gegenwart eines anionisch geladenen wasserlöslichen polymeren Stabilisierungsmittels, das von 1,25 bis 20 Mol-% Acrylamidomethylpropansulfonsäure enthält und ein Molekulargewicht von 100 000 bis 5 00 000 aufweist, in einer wässrigen Lösung eines wasserlöslichen Salzes bei einem pH-Wert größer 5 erhalten wird, wobei der Salzgehalt dieser Dispersionen 5 bis 40 Gew.-% beträgt.

20

25

Um besser handhabbare Wasser-in-Wasser-Dispersionen zu erhalten, ist die Herstellung von kationischen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen im Stande der Technik wiederholt beschrieben worden. Beispielhaft ist hier auf die Patentschriften WO 98/14405, WO 98/31748, WO 98/31749 sowie die EP-A-0 630 909 hinzuweisen. Nachteilig an diesen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen ist, daß sie über 25°C bis zu 50°C, Veränderungen unterworfen sind, die eine Beeinträchtigung der vorteilhaften Eigenschaften der Wasser-in-Wasser-Dispersionen zur Folge haben und beispielsweise zu verlängerten Entwässerungszeiten führen können. Demgegenüber wei-

sen die nach dem in der DE-A-100 61 483 beschriebenen Verfahren hergestellten Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen auch nach einer Lagerung unter extremen Bedingungen, wie Temperaturen über 25°C bis zu 50°C, praktisch unveränderte Gebrauchseigenschaften auf. Die Herstellung dieser Wasser-in-Wasser-

5 Polymerdispersionen erfolgt dabei in der Weise, daß Monomere, die in einer wäßrigen Phase verteilt sind, die das wasserlösliche Dispergiermittel B enthalten, gegebenenfalls unter Zugabe eines wasserlöslichen Salzes einer radikalischen Polymerisation unterworfen werden und nach der Polymerisation der so erhaltenen Wasser-in-Wasser-Dispersion eine wasserlösliche Säure zugesetzt wird. Die Säure wird hierbei in Mengen von 0,1 – 5 Gew.-% und das Salz in Mengen bis maximal 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtdispersion zugesetzt, wobei die Säure und das Salz insgesamt in Mengen von maximal 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt werden.

10 Es besteht jedoch noch immer ein Bedürfnis nach stabilen hochmolekularen Wasser-
 15 in-Wasser-Polymerdispersionen, bei denen es sich um handhabbare, direkt dosierbare, lagerstabile Dispersionen handelt, die ohne Mineralöl auskommen und nur geringe Mengen bzw. kein Salz enthalten, die vorteilhaft zur Fest-Flüssigtrennung in den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten eingesetzt werden können, insbesondere als Flockungsmittel bzw. Flockungshilfsmittel zur Sedimentation, Filtration und Flotation, vor-
 20 zugsweise in der Papierindustrie.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein solches Verfahren zur Verfügung zu stellen, gemäß dem anionische Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen erhalten werden, die auch nach einer Lagerung praktisch unveränderte Gebrauchseigenschaften aufweisen und auch im alkalischen Milieu eine hinreichende Hydrolysestabilität besitzen und insbesondere in der Papiermittelindustrie in den verschiedensten Retentionsmittelsystemen Anwendung finden können.

30 Die Aufgabe wird erfundungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung von anionischen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen gelöst, die wenigstens ein feinverteiltes, wasserlösliches und/oder wasserquellbares Polymerisat A und eine kontinuierliche wässrige Phase enthalten, wobei diese Phase eine Teilmenge wenigstens eines polymeren Dispergiermittel B aufweist, in dem Monomere, die in dieser wässrigen Phase verteilt sind, einer radikalischen Polymerisation unterworfen werden
 35 und nach Beendigung der Polymerisation die Reaktionsmischung mit der Restmenge des Dispergiermittels B nachverdünnt wird.

Unter "anionischer" Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion wird erfindungsgemäß eine Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion verstanden; deren Gesamtladung negativ ist.

5 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen werden die Monomeren, die radikalisch polymerisiert werden sollen, vorzugsweise als wässrige Monomerlösung, in einer wässrigen Phase fein verteilt, die eine Teilmenge wenigstens eines polymeren Dispergiermittels B enthält.

10 Erfindungsgemäß sind diese polymeren Dispergiermittel relativ niedermolekular und weisen ein durchschnittliches Molekulargewicht M_w von maximal 250 000, insbesondere von 25 000 bis 250 000 g/mol, bevorzugt 50 000 bis 100 000 und ganz besonders bevorzugt 65 000 g/mol, gemessen nach der GPC-Methode (Gelpermeationschromatographie mit 1,5%iger Ameisensäure als Elutionsmittel gegen Pullulan-Standards), auf.

15

Weiterhin weisen diese polymeren Dispergiermittel wenigstens eine der funktionellen Gruppen ausgewählt aus Ether-, Carboxyl-, Sulfon-, Sulfatester-, Amino-, Amido-, Imido-, tert.-Amino- und/oder quaternären Ammoniumgruppen auf.

20 Beispielhaft sind hierfür Cellulosederivate, Polyvinylacetate, Stärke, Stärkederivate, Dextrane, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylpyridine, Polyethylenimine, Polyamine, Polyvinylimidazole, Polyvinylsuccinimide, Polyvinyl-2-methylsuccinimide, Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2e, Polyvinyl-2-methylimidazoline und/oder deren jeweilige Copolymerisate mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, (Meth)acrylsäure, Salze und/oder Ester der (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureamid-Verbindungen, zu erwähnen.

25

Vorzugsweise werden als polymere Dispergiermittel B anionische Polymerisate eingesetzt, die aus wenigstens 30 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 100 Gew.-% anionischen Monomereinheiten aufgebaut sind, die sich von anionischen Monomeren ableiten, wie z. B.

30

- olefinisch ungesättigte Carbonsäuren und Carbonsäureanhydride, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Glutaconsäure, Mal-

35

einsäure und Maleinanhydrid, Fumarsäure sowie die wasserlöslichen Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze derselben

- olefinisch ungesättigte Sulfonsäuren, insbesondere aliphatische und/oder aromatische Vinylsulfonsäuren, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acryl- und Methacrylsulfonsäuren, insbesondere Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sowie die wasserlöslichen Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze derselben
- olefinisch ungesättigte Phosphonsäuren, insbesondere z.B. Vinyl- und Allylphosphonsäure sowie die wasserlöslichen Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze derselben
- sulfomethylierte und/oder phosphonomethylierte Acrylamide sowie die wasserlöslichen Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze derselben.

15

Vorzugsweise werden als polymere Dispergiermittel B die wasserlöslichen Alkalosalze der Acrylsäure eingesetzt, wobei Polykaliumacrylate erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind.

20 Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es erfindungswesentlich, daß zunächst lediglich eine Teilmenge des polymeren Dispergiermittels B eingesetzt wird, vorzugsweise 60 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge Dispergiermittel, während die Restmenge des Dispergiermittels B nach Beendigung der Polymerisation und Abkühlung der Reaktionsmischung B zur Nachverdünnung zugesetzt wird. Eine Teilmenge unter 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, ist nicht ausreichend, um die erfindungsgemäßen anionischen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen zu erhalten.

25

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird wenigstens ein wasserlösliches, polymeres Dispergiermittel B zusammen mit einem wasserlöslichen polyfunktionellen Alkohol und/oder dessen Umsetzungsprodukt mit Fettaminen eingesetzt. Dabei eignen sich insbesondere Polyalkylenglykole, vorzugsweise Polyethylen-glykole, Polypropylenglykole, Blockcopolymere von Propylen/Ethylenoxid, mit Molekulargewichten von 50 bis 50 000, vorzugsweise 1 500 bis 30 000, niedermolekulare polyfunktionelle Alkohole wie Glycerin, Ethylenglykol, Propylenglykol, Pentaerythrit

und/oder Sorbitol als polyfunktionelle wasserlösliche Alkohole und/oder deren Umsetzungsprodukten mit Fettaminen mit C₆-C₂₂ im Alkyl- oder Alkylenrest.

Die wässrige Phase, in der die Monomeren, vorzugsweise als wässrige Lösung, verteilt werden, muß eine ausreichende Teilmenge wasserlösliches polymeres Dispergiermittel B und ggf. polyfunktionellen Alkohol und/oder das genannte Umsetzungsprodukt enthalten, damit das sich während der Polymerisation bildende Polymerisat A verteilt bleibt, ein unkontrolliertes Wachsen der Polymerteilchen und/oder ein Agglomerieren der sich bildenden Polymerteilchen verhindert wird.

10

Vorzugsweise wird das polymere Dispergiermittel B und die ggf. vorhandenen weiteren Dispersionsmittelkomponenten in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, eingesetzt.

15

Bei Mitverwendung weiterer wasserlöslicher Dispersionsmittelkomponenten mit dem polymeren Dispergiermittel B sollte ein Gewichtsverhältnis des polymeren Dispergiermittels B zu diesen Komponenten im Bereich von 1,00 : 0,01 liegen. Insbesondere sollte ein Gewichtsverhältnis von 1,00 : 0,01 bis 1,00 : 0,50, vorzugsweise 1,00 : 0,01 bis 20 1,00 : 0,30 eingehalten werden.

Die Monomeren, die in der das polymere Dispergiermittel B enthaltenen wässrigen Phase, vorzugsweise fein und homogen verteilt vorliegen, können anionische, nichtionische, amphiphile ethylenisch ungesättigte, aber auch kationische Monomere umfassen. Hierbei ist insbesondere bei Verwendung von kationischen Monomeren deren Anteil so zu wählen, daß die Gesamtladung der nach dem erfindungsgemäß Verfahren hergestellten Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen negativ ist. Darüberhinaus wird bei einem ggf. vorhandenen Anteil an wasserunlöslichen Monomeren dieser so gewählt, daß die Wasserlöslichkeit bzw. die Wasserquellbarkeit des nach der Polymerisation erhaltenen Polymerisats A nicht beeinträchtigt wird.

Als anionische Monomere können erfindungsgemäß beispielhaft nachfolgend aufgeführte Monomere verwendet bzw. ausgewählt werden:

a.) olefinisch ungesättigte Carbonsäuren und Carbonsäureanhydride, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Glutaconsäure, Maleinsäure, Maleinanhidrid, Fumarsäure sowie die wasserlöslichen Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze derselben

5 b.) olefinisch ungesättigte Sulfonsäuren, insbesondere aliphatische und/oder aromatische Vinylsulfonsäuren, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acryl- und Methacrylsulfonsäuren, insbesondere Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sowie die wasserlöslichen Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze derselben

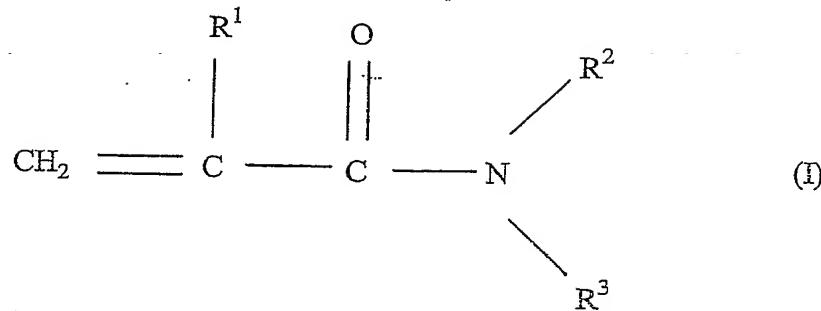
10 c.) olefinisch ungesättigte Phosphonsäuren, insbesondere z.B. Vinyl- und Allylphosphonsäure sowie die wasserlöslichen Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze derselben

15 d.) sulfomethylierte und/oder phosphonomethylierte Acrylamide sowie die wasserlöslichen Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze derselben.

Vorzugsweise werden olefinisch ungesättigte Carbonsäuren und Carbonsäureanhydride, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Glutaconsäure, Maleinsäure, Maleinanhidrid, Fumarsäure sowie die wasserlöslichen Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze derselben als anionische Monomere eingesetzt, wobei die wasserlöslichen Alkalosalze der Acrylsäure, insbesondere deren Natrium- und Kaliumsalze sowie deren Ammoniumsalze besonders bevorzugt sind.

25 Bei Verwendung von 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (AMPS) als anionschem Monomer bzw. deren wasserlösliche Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze ist zu beachten, daß je höher der Anteil an 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sowie deren Salzen in der hochmolekularen Phase ist, d.h. Polymerisat A ist, desto pastöser wird die erfindungsgemäße Dispersion, wobei AMPS-Mengen jenseits der 2 Gew. % bei Lagerung bei höheren Temperaturen zur Nachdickung der Dispersion führen können.

Nichtionische Monomere zur Herstellung der Polymerisate A sind beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



in der

- R^1 für einen Wasserstoff oder einen Methylrest, und
- R^2 und R^3 unabhängig voneinander, für Wasserstoff, für Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen, und
- R^2 oder R^3 für eine OH-Gruppe

stehen, eingesetzt werden.

10

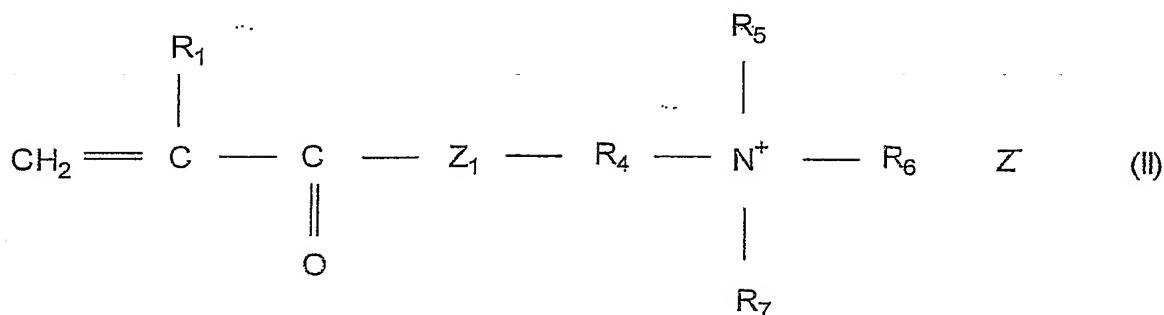
Vorzugsweise werden (Meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid, N-Isopropyl(meth)acrylamid oder N,N-substituierte (Meth)acrylamide, wie N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, N-Methyl-N-ethyl(meth)acrylamid oder N-Hydroxyethyl(meth)acrylamid, eingesetzt.

15

Erfnungsgemäß vorteilhaft können als nichtionische Monomere, insbesondere die wasserlöslichen bzw. wasserdispergierbaren Derivate der Acryl- und Methacrylsäure wie z.B. Acrylamid, Methacrylamid sowie n-alkylsubstituierte Acrylamide eingesetzt werden, wobei erfungsgemäß Acrylamid als nichtionisches Monomer ganz besonders bevorzugt ist.

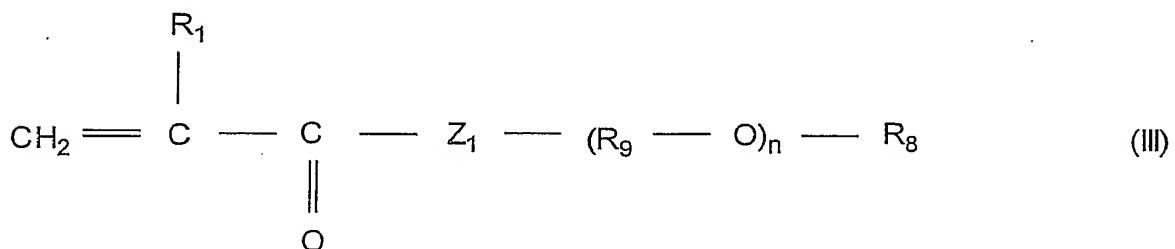
20

Als amphiphile Monomere eignen sich Verbindungen der allgemeinen Formel (II) oder (III)



wobei

- 5 Z_1 für O, NH, NR₄ mit R₄ für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
- R₁ für Wasserstoff oder einen Methylrest,
- R₄ für Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- R₅ und R₆ unabhängig voneinander, für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
- 10. R₇ für einen Alkyl-, Aryl- und/oder Aralkyl-Rest mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen und
- Z für Halogen, Pseudohalogen, SO₄CH₃⁻ oder Acetat stehen oder



15

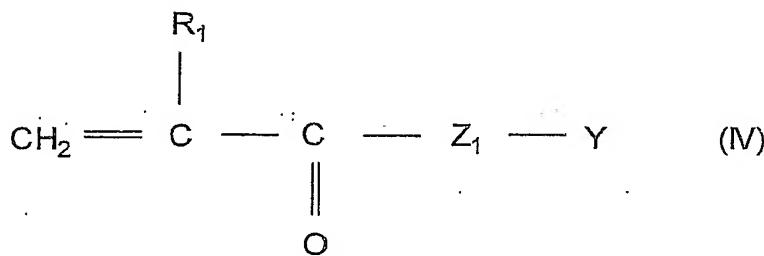
wobei

- 20. Z₁ für O, NH, NR₄ mit R₄ für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
- R₁ für Wasserstoff oder einen Methylrest,
- R₈ für Wasserstoff, einen Alkyl-, Aryl- und/oder Aralkyl-Rest mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen,
- R₉ für einen Alkylenrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen
- n für eine ganze Zahl von 1 und 50

stehen, eingesetzt werden.

Vorzugsweise sind dies Umsetzungsprodukte von (Meth)acrylsäure mit Polyethylen-glykolen (10 bis 40 Ethylenoxideinheiten), die mit Fettalkohol veretherert sind, bzw. die entsprechenden Umsetzungsprodukte mit (Meth)acrylamid.

Als gegebenenfalls ebenfalls einsetzbare kationische Monomere zur Herstellung der Polymerisate A, deren Einsatz unter der Prämisse erfolgt, daß die Gesamtladung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen negativ ist, eignen sich Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)

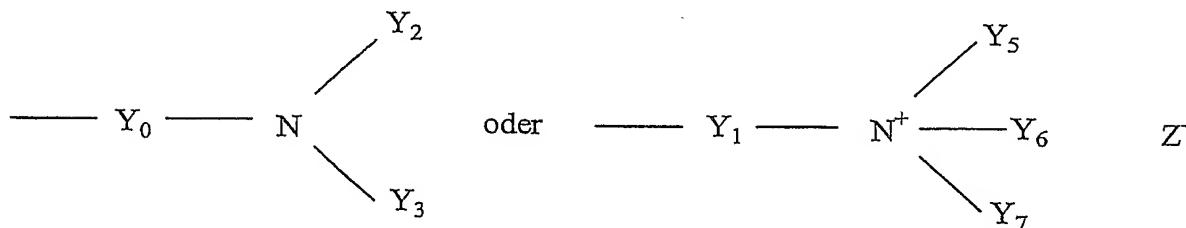


in der

R_1 für Wasserstoff oder einen Methylrest,

Z_1 für O, NH oder NR_4 mit R_4 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

Y für eine der Gruppen



stehen, wobei

Y_0 und Y_1 für einen Alkylenrest oder Hydroxyalkylenrest mit 2 bis 6 C-Atomen,
 Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 , Y_6 , Y_7 , unabhängig voneinander, für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen,
 Z für Halogen, Acetat, SO_4CH_3^- stehen.

5

Vorzugsweise sind als protonierte oder quaternierte Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate oder -(meth)acrylamide mit C_1 bis C_3 in den Alkyl- bzw. Alkylengruppen, besonders bevorzugt das mit Methylchlorid quaternierte Ammoniumsalz von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat, Dimethylamino-methyl(meth)acrylat Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid und/ oder Dimethylaminopropyl-(meth)acrylamid geeignet.

10

Zur Herstellung des Polymerisates A wird eine Monomerzusammensetzung gewählt, die aus 0 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise aus 5 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, anionischer Monomeren besteht. Ganz besonders bevorzugt wird zur Herstellung des Polymerisates A eine Mischung aus nichtionischen Monomeren, vorzugsweise Acrylamid und anionischen Monomeren, insbesondere olefinisch ungesättigte Carbonsäuren und Carbonsäureanhydride, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Glutaconsäure, Maleinsäure, Maleinanhydrid, Fumarsäure sowie die wasserlöslichen Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze derselben eingesetzt, wobei Acrylsäure als anionisches Monomer besonders bevorzugt ist.
 Bevorzugt ist auch eine Mischung von Acrylsäure mit Alkyl(meth)acrylaten und/oder Alkyl(meth)amiden.

20

25

Bei solchen Monomerzusammensetzungen beträgt der Anteil an anionischen Monomeren vorzugsweise wenigstens 5 Gew.-%.

30 Die Monomeren bzw. deren wässrige Lösung werden in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung bzw. auf die resultierende Gesamtdispersion, in der wässrigen Phase, die die Teilmenge wenigstens eines Dispergiermittels B enthält, verteilt. Beispielsweise weist eine wässrige Monomerlösung eine Konzentration von 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%

%, bezogen auf die gesamte wässrige Monomerlösung auf. Aus den Monomeren wird anschließend durch Polymerisation das hochmolekulare Polymerisat A gebildet.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymerisate A sind hochmolekulare, aber dennoch wasserlösliche bzw. wasserquellbare Polymerisate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht M_w , gemessen nach der GPC-Methode, von $> 1,0 \times 10^8$ g/mol, wobei das durchschnittliche Molekulargewicht M_w des Polymerisats A immer größer als das des polymeren Dispergiermittels B ist.

Das polymere Dispergiermittel B und das Polymerisat A sind jedoch unterschiedlich, wobei der Unterschied eine Folge der jeweiligen physikalischen Größen, insbesondere der unterschiedlichen Molekulargewichte und/oder des chemischen Aufbaus, z.B. durch eine unterschiedliche Monomerzusammensetzung, ist.

Erfindungsgemäß bevorzugte Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen enthalten als Dispergiermittel ein Kalium- oder Natriumacrylat mit einem Molekulargewicht von ca. 65.000 g/mol (mittels Gelpermeationschromatographie ermittelt) bzw. als Monomerbausteine für die hochmolekulare Phase, d.h. Polymerisat A werden Acrylamid (80 Gew.-%), Kalium-, Ammonium- oder Natriumacrylat (20 Gew.-%) eingesetzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Polymerisation optional in Gegenwart eines wasserlöslichen Salzes durchgeführt werden. Wenn der Zusatz wasserlöslicher Salze beabsichtigt ist, können insbesondere Ammonium-, Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallsalze, vorzugsweise Ammonium-, Natrium-, Kalium-, Calcium- und/oder Magnesiumsalze eingesetzt werden. Solche Salze können Salze einer anorganischen Säure oder einer organischen Säure, vorzugsweise einer organischen Carbonsäure, Sulfonsäure, Phosphonsäure oder einer Mineralsäure sein. Bevorzugt sind die wasserlöslichen Salze von aliphatischen oder aromatischen Mono-, Di-, Polycarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, insbesondere der Essigsäure, Propionsäure, Zitronensäure,

Oxalsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und Benzoesäure oder Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure. Besonders bevorzugt kommen als wasserlösliche Salze Natriumchlorid, Ammoniumsulfat und/oder Natriumsulfat zum Einsatz.

Die Zugabe des Salzes zu dem System kann vor der Polymerisation, während der Polymerisation oder nach der Polymerisation erfolgen. Bevorzugt ist die Zugabe des Salzes vor der Polymerisation der Monomeren.

- 5 Sofern ein Salz bei der Herstellung der Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion zum Einsatz kommt, wird dieses Salz in Mengen bis maximal 3,0 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,75 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtdispersion, zugesetzt.
- 10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die kontinuierliche wässrige Phase durch Auflösen oder Verdünnen der Teilmenge des polymeren Dispergiermittels B, ggf. polyfunktionellem Alkohol und/oder einem entsprechenden Umsetzungsprodukt mit Fettaminen in Wasser und durch Verteilen der Monomeren bzw. deren wässrige Lösung nach bekannten Verteilungsmethoden, vorzugsweise durch Rühren, hergestellt.
- 15

Die Monomeren des Polymerisats A können als solche direkt oder vorzugsweise als wässrige Monomerlösung in die kontinuierliche wässrige Phase eingebracht werden.

- 20 Die Monomerlösung enthält im allgemeinen 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung, Monomere und der restliche Anteil ist Wasser mit darin ggf. enthaltenen Hilfsstoffen, wie z.B. Chelatbildner. Zum Starten der Polymerisation werden beispielsweise radikalische Initiatoren, sogenannte Polymerisationsinitiatoren verwendet. Bevorzugt werden als radikalische Initiatoren Azoverbindungen, wie z. B. 2,2-Azobisisobutyronitril, 2,2-Azobis(2-aminopropan)dihydrochlorid oder vorzugsweise Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, ggf. in Kombination mit einem Reduktionsmittel, wie z. B. einem Amin oder Natriumsulfit, eingesetzt. Die Initiatormenge, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren, liegt im allgemeinen bei 10^{-3} bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 10^{-2} bis 0,1 Gew.-%. Die Initiatoren können zu Beginn der Polymerisation vollständig oder auch nur teilweise mit einer anschließenden Dosierung der Restmenge über den gesamten Polymerisationsverlauf zugegeben werden. Ebenso können die Monomeren oder die Monomerlösung vollständig oder teilweise am Beginn der Polymerisation in der Teilmenge des Dispergiermittels B verteilt werden, wobei der Rest der Monomeren oder der Monomerlösung in dosierten Teilmengen oder als kontinuierlicher Zulauf unter Verteilung über den ge-
- 30
- 35

samten Polymerisationsverlauf zugegeben wird. Darüber hinaus ist es auch möglich, die Herstellung der Wasser-in-Wasser-Dispersionen gemäß Verfahren der EP-A-0 664 302 durchzuführen, deren entsprechende Offenbarung hiermit als Referenz eingeführt wird. Im wesentlichen wird bei dieser Verfahrensweise Wasser während der Polymerisation abgezogen und ggf. polymeres Dispergiermittel B zugegeben.

Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen 0 bis 120°C, bevorzugt 30 bis 90°C. Vorzugsweise wird die Polymerisation so durchgeführt, daß das System mit Inertgas gespült und unter einer Inertgasatmosphäre, z. B. unter Stickstoffatmosphäre, polymerisiert wird. Der Polymerisationsumsatz bzw. das Ende der Polymerisation kann in einfacher Art und Weise durch Bestimmung des Restmonomergehaltes festgestellt werden. Die Methoden hierfür sind dem Fachmann bekannt.

Nach der Polymerisation wird erfindungsgemäß das Reaktionsgemisch mit der Restmenge des Dispergiermittels B nachverdünnt. Es ist vorteilhaft, die Reaktionsmischung abzukühlen, vorzugsweise auf ≤ 35 °C und mit 5 bis 50, bevorzugt 10 bis 40 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Dispergiermittels B, nachzuverdünnen. Der Verfahrensschritt der Nachverdünnung ist zwingend erforderlich, da sonst die erfindungsgemäßen anionischen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen nicht erhältlich wären.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen bzw. das Verfahren zu ihrer Herstellung sind eine vorteilhafte Alternative zu den bekannten anionischen, hochmolekularen Polyacrylamid/Polyacrylat-Copolymeren, die entweder als Granulat oder als flüssige Wasser-in-Öl-Emulsionen hergestellt werden. Die Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen stellen ein hochkonzentriertes, wirksames flüssiges System ohne Mineralöl oder Tensid dar, das eine gute Lagerstabilität auch bei höheren Umgebungstemperaturen aufweist und darüberhinaus nicht entflammbar ist. Es hat keinen flüchtigen organischen Anteil (VOC) und der chemische bzw. biologische Sauerstoffbedarf ist im Vergleich zu den entsprechenden Emulsionen äußerst niedrig. Die erfindungsgemäßen Produkte haben eine hervorragende Löslichkeit in Wasser und eignen sich auch unverdünnt zur direkten Dosierung in der Anwendung.

Aufgrund dieser Eigenschaften, insbesondere der Tatsache, daß es sich bei den erfindungsgemäßen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen gut handhabbare, direkt do-

sierbare, lagerstabile Dispersionen handelt, die ohne Mineralöl auskommen und nur geringe Mengen bzw. kein Salz enthalten, können sie vorteilhaft zur Fest-Flüssigtrennung, vorzugsweise in wässrigen Systemen in den unterschiedlichsten Anwendungsbereichen eingesetzt werden.

5 · Beispielsweise können sie als Flockungsmittel bzw. Flockungshilfsmittel zur Sedimentation, Filtration und Flotation, vorzugsweise bei der Wasser- und Prozeßwasser-Aufbereitung oder Abwasserreinigung, bei der Rohstoffgewinnung, insbesondere von Kohle, Aluminium oder Erdöl, oder als Demulgator bei Trennung von öl- und/oder fett-haltigen Wassergemischen sowie besonderes bevorzugt in der Papierindustrie als
10 Hilfsmittel bei der Papierherstellung speziell bei kationischen Papiersuspensionen verwendet werden.

Weiterhin können die Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen in Retentionsmittel-Systemen wie z.B. in Form von Einkomponentensystemen, löslichen Zweikomponen-
15 tensystemen und Mikropartikelsystemen Anwendung finden. Welches der vorgenann-ten Systeme hierbei zur Anwendung kommt, ist von verschiedenen Faktoren abhängig, wie z. B. die Faserstoffzusammensetzung und die Füllstoffart, insbesondere aber von der Art und Menge der in der Papiersuspension enthaltenen Störstoffe.

20 · In Einkomponentensystemen als den einfachsten Retentionssystemen bewirkt der Einsatz der erfindungsgemäß anionischen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen in kationischen Papiersuspensionen eine Zusammenlagerung der kationischen Feststoffe der Suspension.

25 · Da steigende Einsatzquoten von Altpapier und ein hoher Grad der Schließung der Wasserkreisläufe bei der Papierherstellung eine stetig wachsende Störstofffracht be-dingen, die mit Einkomponentensystemen teilweise nicht mehr beherrscht werden kann, ist es bekannt, zwei verschiedene Retentionsmittel als sogenanntes lösliches Zweikomponentensystem zu dosieren. Als erste Komponente verwendet man dabei ein
30 niedrigmolekulares Polymer und als zweite Komponente folgt ein hochmolekulares kationisches oder anionisches Polyacrylamid. Weiterhin gibt es Systeme, in dem beide Komponenten als Dualsystem vorher gemischt werden und gemeinsam der Papiersus-pension zugegeben werden.

Vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen nicht nur allein, sondern auch als sogenanntes Dual-Systemen (anionisch / kationisch oder kationisch / anionisch) zu solchen Papiersuspensionen dosiert werden. Besonders vorteilhaft ist hierbei, daß die erfindungsgemäßen Wasser-in-Wasser-

5 Polymerdispersionen in einem Produkt für diesen Anwendungszweck maßgeschneidert sein können, so daß das übliche Vermischen der Komponenten für das anzuwendende Dualsystem entfällt.

Hinsichtlich des Einsatzes der erfindungsgemäßen Wasser-in-Wasser-

10 Polymerdispersionen sei erläuternd angefügt, daß Mikropartikelsysteme üblicherweise aus zwei Komponenten bestehen, nämlich einem wasserlöslichen kationischen Polymer und einer kolloidal gelösten oder suspendierten anionischen Mikropartikelkomponente, wobei letztere eine große spezifische Oberfläche hat.

Beim Papierherstellungsprozeß wird dann das kationische Polymer zuerst zugesetzt, 15 beispielsweise unmittelbar vor oder nach der Stoffauflaufpumpe oder vor dem Vertikalsichter. Dies bewirkt eine partielle Belegung der Faser- und Füllstoffoberfläche, wodurch die Gesamtladung durchaus noch negativ sein kann.

Anschließend werden anionische Mikropartikel zugegeben, wobei der Zugabeort möglichst nahe am Stoffauflauf sein soll. Sie reagieren mit den an den Faser- und Füllstoffoberflächen angelagerten kationischen Polymeren und bilden eine Art Brücke. Man erhält eine feine dichte Flocke mit reversiblem Bildungscharakter.

20 Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen anionischen Wasser-in-Wasser-Dispersionen für Papiermaschinen verwendet werden, die zur Herstellung von naßfesten/stark aufgehellten Papierqualitäten bestimmt sind, wie z.B. Laminatpapiere, Etikettenpapiere, aber auch teilweise Tissue-Papiere oder Spezialpapiere (z.B. Banknoten). Vorteilhaft ermöglichen die erfindungsgemäßen Wasser-in-Wasser-Dispersionen, insbesondere hinsichtlich Granulaten, eine bessere Blattformation.

30 Darüberhinaus ist gefunden worden, daß der Einsatz der erfindungsgemäßen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen, insbesondere in der Papierindustrie äußerst wirtschaftlich ist. So ergab ein industrieller Großversuch, bei dem die erfindungsgemäßen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen als Flockungsmittel bei der Herstellung von Etikettenpapieren verwendet wurden, daß bei diesem Versuchseinsatz bei einem

Verbrauch von 60 kg/Tag der anionischen Wasser-in-Wasser-Dispersion der Stoffverlust über den Trichter von 8-10 t/Tag auf < 1 t/Tag gesenkt werden konnte.

- 5 Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen sehr gut zur Behandlung von Streichabwässern geeignet oder können in Kläranlagen von Fabriken mit mehreren Papiermaschinen, welche unterschiedliche Papiersorten fertigen, Anwendung finden.
- 10 Darüberhinaus können die erfindungsgemäßen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen auch in der Rohwasseraufbereitung (Oberflächenwasser) Anwendung finden.

Methoden

1. Bestimmung der Lösungsviskosität

5 Zur Bestimmung der Lösungsviskosität der erfindungsgemäß hergestellten Wasser-in-Wasser-Dispersionen wird eine 5 %-ige Lösung der Dispersionen hergestellt. Für die Messung werden 340 g der 5 %-igen Lösung benötigt. Hierzu wird die notwendige Menge an vollentsalztem Wasser in einem 400 ml Becherglas vorgelegt. Anschließend

10 wird das vorgelegte Wasser mit einem Fingerrührer so intensiv gerührt, daß sich ein Kegel bildet, der bis zum Boden des Becherglases reicht. Die für die Herstellung der 5 %-igen Lösung notwendige Menge an Wasser-in-Wasser-Dispersion wird mittels einer Einmalspritze in das vorgelegte, gerührte Wasser als Einmaldosis eingespritzt. Die Lösung wird anschließend bei 300 Upm (\pm 10 Upm) eine Stunde lang gerührt. Nach

15 einer Standzeit von 10 Minuten wird die Brookfield Viskosität mit Hilfe eines Brookfield-Viskosimeter RVT-DV II mit einer Spindel 2 bei Geschwindigkeit 10 bestimmt.

2. Bestimmung der Salzviskosität

20 In einem 400 ml Becherglas werden 289 g vollentsalztes Wasser eingewogen. Anschließend wird das vorgelegte Wasser mit einem Fingerrührer so intensiv gerührt, daß sich ein Kegel bildet, der bis zum Boden des Becherglases reicht. 17 g der erfindungsgemäß hergestellten Wasser-in-Wasser-Dispersion werden mittels einer Einmalspritze als Einmaldosis in das vorgelegte, gerührte Wasser eingespritzt. Nachdem sich die Wasser-in-Wasser-Dispersion gelöst hat, werden 34 g Natriumchlorid (technisch) eingesprengt. Nach 16 Minuten Rühren mit 300 Upm (\pm 10 Upm) wird die Lösung für weitere 10 Minuten stehen gelassen. Anschließend wird die Brookfield Viskosität mit Hilfe eines Brookfield-Viskosimeter RVT-DV II mit Spindel 1 bei Geschwindigkeit 10 bestimmt.

25

30

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen, die die Erfindung lediglich erläutern sollen, wurden die Lösungs- bzw. Salzviskosität, der Flockungswert und die Entwässerungswirkung

nach den vorstehend angegebenen Methoden bestimmt. Unter dem Begriff Lösung wird immer eine wässrige Lösung verstanden.

Allgemeine Verfahrensweise

5

Zu einer Lösung aus 272,0 g Acrylamid (50-%ig) und 27,4 g Acrylsäure in Wasser werden nach pH-Wert-Einstellung mit einer 25-%igen Ammoniaklösung (bzw. ggf. mit einer 50-%igen Schwefelsäure) 0,5 g Pentanatriumdiethylentriaminpentaacetat (40-%ig),

210,0 g eines Dispergiermittels (37-%ig) und gegebenenfalls Ammoniumsulfat zugegeben.

- 10 Die Mischung wird in einen 2 Liter Kolben mit Rührapparatur (KPG Rührer) gegeben und auf eine Temperatur von 40°C erwärmt. Nach der Sauerstoffbefreiung durch Durchblasen von Stickstoff wurden 91 ppm eines Azo-Initiators (als 10-%ige Lösung) und 73 ppm eines Oxidationsmittels (als 4-%ige Lösung) zugegeben. Nach Erreichen des Temperaturmaximums T_{Max} gibt man weitere 364 ppm eines Azo-Initiators hinzu
- 15 und lässt bei dieser Temperatur 15 min nachreagieren. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Mischung mit 100 g Polykaliumacrylat (37-%ig) nachverdünnt.

Der Polymergehalt der Dispersion (15,5 % dispergierte Phase bzw. 10,4 % Disper-

- 20 giermittel bezogen auf die Gesamtdispersion) wird unabhängig von der Salzkonzentration und Dispergiermittelmenge, usw. ggf. durch Anpassung der Wassermenge konstant gehalten.

Alle %-Angaben sind in Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtdispersion.

- 25 Die Produktviskosität 2 nach Lagerung bei Raumtemperatur wird nach einem Tag bestimmt.

Nach 5 Tagen wird der Zustand der W/W-Dispersionen nach Lagerung bei 40°C bewertet.

- 30 Versuche, bei denen der Dickpunkt während der Reaktion kritisch für Rührer und Apparatur gewesen ist, wurden vorzeitig abgebrochen.

Tabelle 1: Einfluß der Salzmengen

(bei pH = 6 mit Polykaliumacrylat als Dispergiermittel)

Bsp-Nr.	[NH ₄]SCN [g]	[NH ₄]SO ₄ [g]	Produktviskosität nach Herstellung [mPas]	Produktviskosität nach Lagerung bei Raumtemperatur (RT) [mPas]	Δ (PV 2 - PV 1) [mPas]	Lagerung 40°C fest/flüssig	Lösungsviskosität 40°C/100°C [mPas]	Lösungsviskosität 100°C [mPas]	Salzviskosität [mPas]
1	0	0	14200	26500	12400	flüssig	2290	720	1000
2	1.5	0.45	14400	27400	13000	flüssig	2240	709	1000
3	10	0.9	15200	21200	-6000	flüssig	1690	610	1000
4	16.5	1.5	15600	22000	-6400	flüssig	1960	710	1000
5	22	2	16200	24800	-8600	fest/n. 10 Tagen	1800	790	1000
6	55	5	21600	37200	-15600	fest	1000	550	1000
7	110	10	17700	30900	-13200	fest	790	560	1000
8	165	15	77400	xxx	xxx	fest	xxx	xxx	1000

Ergebnis:

10 Eine erhöhte Salzkonzentration wirkt sich nicht positiv aus. Bei einer Salzkonzentration von ca. 0.9 bis 1.5 % ist das Nachdickverhalten bei Raumtemperatur (Δ) minimal mit einer insgesamt vergleichsweise niedrigen Produktviskosität. Die Produkte sind auch bei erhöhter Temperatur lagerstabil.

15

Tabelle 2: Einfluß des pH-Wertes

(Beispiel 11 entspricht Beispiel 3; Dispergiermittel ist Polykaliumacrylat)

Bsp-Nr.	pH-Wert	Produktviskosität nach Herstellung [mPas]	Produktviskosität nach Lagerung bei Raumtemperatur (RT) [mPas]	Δ (PV 2 - PV 1) [mPas]	Lagerung 40°C fest/flüssig	Lösungsviskosität 40°C/100°C [mPas]	Lösungsviskosität 100°C [mPas]	Salzviskosität [mPas]
9	3	xxx	xxx	xxx	fest	xxx	xxx	xxx
10	5	xxx	xxx	xxx	fest	xxx	xxx	xxx
11	6	15200	21200	6000	flüssig	1690	610	1000
12	7	18200	25400	7200	flüssig	1620	610	1000
13	9	11200	xxx	xxx	fest	1300	490	1000

Ergebnis:

20 25 Die Polymerisation sollte in einem pH-Wert Bereich von 6 bis 7 durchgeführt werden.

Tabelle 3: Einfluß der Dispergiermittelmenge B.

(Die in der allgemeinen Vorschrift aufgeführten Mengen Polyacrylat, hier Polykaliumacrylat auf Basis Beispiel 18 (entspricht Beispiel 3) wurden variiert, Mw= 65.000 g/mol).

5

Bsp-Nr.	Polykalium-acrylat [g]	Polykalium-acrylat [%]	Polykalium-acrylat (Nachverdünnung)	Polykalium-acrylat (Nachverdünnung)	Summe Polykaliumacrylat [%]	Produktviskosität 1 nach Herstellung [mPas]	Produktviskosität 2 nach Lagerung bei RT [mPas]	Lagerung 40°C [mPas]	Lösungs- viskosität [mPas]	Salz- viskosität [mPas]
14	88,73	2,98	9,29	0	12,98	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
15	147,68	4,97	0,1	0	4,97	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
16	191,07	10,43	0	0	10,43	110.000	xxx	xxx	xxx	xxx
17	130	4,37	160	6,05	10,42	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx
18	210	7,06	100	3,96	10,42	15200	21200	10550	1690	610

10

Ergebnis:

Mengen an Dispergiermittel als Zusatz vor der Polymerisation kleiner als 5 Gew.-% sind nicht ausreichend, selbst wenn nach Beendigung der Polymerisation noch nachverdünnt wird. Die Nachverdünnung (Teilung der Dispergiermittelmenge) ist zwingend notwendig.

15

Tabelle 4: Einfluß des Molekulargewichtes des Dispergiermittels B

20

(Beispiel 19 entspricht Beispiel 3; Dispergiermittel ist Polykaliumacrylat)

Bsp-Nr.	Mw Dispergiermittel	Produktviskosität nach Herstellung [mPas]	Produktviskosität 2 nach Lagerung bei RT [mPas]	Viskosität 40°C [mPas]	Lagerung 40°C [mPas]	Lösungsviskosität [mPas]	Salzviskosität [mPas]
19	65.000	15200	21200	6000	flüssig	1690	610
20	75.000	17600	24500	6900	flüssig	1400	500
21	95.000	xxx	xxx	xxx	fest	xxx	xxx
22	130.000	xxx	xxx	xxx	fest	xxx	xxx
23	170.000	xxx	xxx	xxx	fest	xxx	xxx

25

Ergebnis: Der optimale Molekulargewichtsbereich für das Dispergiermittel B liegt bei maximal ca. 75.000 g/mol.

Tabelle 5: Variation des Gegenions der dispergierten Polymerphase A

Zur Neutralisation werden anstelle von Ammoniak (25 %ig), KOH (45 %ig) sowie NaOH (50 %ig) verwendet. Beispiel 24 entspricht Beispiel 3. Dispergiermittel ist Polykaliumumacrylat.

Bsp-Nr.	Gegenion-Polymerisat A	Produktviskosität 1 nach Herstellung [mPas]	Produktviskosität 2 nach Lagerung bei RT [mPas]	A (PV 2 - PV 1) [mPas]	Lagerung 40°C	Lösungsviskosität [mPas]	Salzviskosität [mPas]
24	NH ⁺	5200	21200	6000	flüssig	1690	610
25	NH ⁺	17100	23300	6200	flüssig	2140	740
26	K ⁺	13100	n.b.	n.b.	flüssig	1400	500
27	K ⁺	12500	16600	4100	flüssig	1650	750
28	Na ⁺	19400	n.b.	n.b.	flüssig	1360	550
29	Na ⁺	15500	21900	6700	flüssig	1600	620

10

Ergebnis: Alle Gegenionen lassen sich für das Polymerisat A verwenden.

15

Tabelle 6: Einfluß der Temperatur bei der Nachverdünnung

(Beispiel 32 entspricht Beispiel 3; Dispergiermittel ist Polykaliumumacrylat)

Bsp-Nr.	Temperatur der Nachverdünnung [°C]	Produktviskosität 1 nach Herstellung [mPas]	Produktviskosität 2 nach Lagerung bei RT [mPas]	A (PV 2 - PV 1) [mPas]	Lagerung 40°C	Lösungsviskosität [mPas]	Salzviskosität [mPas]
30	T _{max} (ca. 75°C)	21000	92700	11700	flüssig	1770	650
31	45	15600	22600	7000	flüssig	1820	690
32	<30	15200	21200	6000	flüssig	1690	610

20

Ergebnis: Besonders vorteilhaft findet die Nachverdünnung unterhalb von 30 °C statt.

Tabelle 7: Einfluß der Nachbehandlung auf den Restmonomerengehalt

(Beispiel 30 bis 32 entsprechen Beispiel 3)

Bsp-Nr.	Messung	Restmonomeren-Gehalt Acrylsäure [ppm]	Restmonomeren-Gehalt Acryleimid [ppm]
33a	Nachbehandlung vor	2.140	3620
33b	nach Nachbehandlung mit VA044	980	490
33c	Nachbehandlung mit VA044	720	290
33d	Nachbehandlung mit ABAH	830	330

Ergebnis:

Durch eine Nachbehandlung der Dispersion wird der Restmonomerengehalt deutlich herabgesetzt.

15

Tabelle 8: Einfluß von AMPS-Na in der hochmolekularen Phase

(Polykaliumacrylat ist Dispergiermittel; Beispiel 36 entspricht Beispiel 3)

Bsp-Nr.	AMPS-Na [Öl]	AMPS-Na [%]	Produktviskosität 1 nach Herstellung [mPas]	Produktviskosität 2 nach Lagerung bei RT [mPas]	(PV 2 - PV 1) / (PV 2) [%]	Lagerungslagetime	Stabviskosität 1 nach Lagerung [mPas]	Stabviskosität 10h [mPas]
36	0	0	15200	21200	6000	flüssig	1690	610
37	102	0,83	14300	23000	8700	flüssig	1860	710
38	204	1,65	16200	23600	7400	flüssig	1900	740
39	30,6	2,78	14500	20100	5500	flüssig/pastös	1600	790
40	45	4,64	13400	17000	3600	flüssig/pastös	1370	750
41	68	6,18	8000	17700	9700	flüssig/pastös	800	560

Ergebnis:

Je höher der Anteil an AMPS-Na in der hochmolekularen Phase ist, desto pastöser wird die Dispersion. AMPS-Mengen größer als 2 Gew.-% führen bei der Lagerung bei höheren Temperaturen zur Nachdickung.

Tabelle 9: Einfluß der Gegenionen des Dispergiermittels B

5 (Beispiel 42 entspricht Beispiel 3; Mw= 65.000 g/mol)

Bsp-Nr.	Gegenion niedermolekulare Phase	Produktviskosität 1 nach Herstellung	Produktviskosität 2 nach Lagerung bei RT	ΔV (PV 2 - PV 1)	Lagerung 40°C	Lösungsviskosität	Salzviskosität
		[mPas]	[mPas]	[mPas]		[mPas]	[mPas]
42	K ⁺	15200	21200	6000	flüssig	1690	1470
43	Na ⁺	42000	pesto	xxx	fest	1630	1600
47	NH ₄ ⁺	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx

10 **Ergebnis:** Für das Dispergiermittel B eignet sich das K⁺-Ion am besten als Gegenion.

**Tabelle 10: Aufkonzentration des Produktes während der Herstellung
(analog EP 0 664 302 B1) mit anschließender Nachverdünnung durch Dispergiermittel B.**

20 Die Beispiele 61 bis 63 wurden wie Beispiel 3 hergestellt; jedoch wird nach Erreichen des Dickpunktes ein Vakuum von 250 mbar angelegt und Wasser bei einer Temperatur von 70°C abdestilliert (siehe Tabelle 12). Die Reaktionsapparatur wird anschließend auf Normaldruck entspannt und Dispergiermittel B entsprechend ersetzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Mischung wie gewohnt weiter behandelt.

25 Polymergehalt Beispiel 62 (15,5 % disperse Phase bzw. 12,1 % Dispergiermittel bezogen auf die Gesamtdispersion).
Polymergehalt Beispiel 63 (15,5 % disperse Phase bzw. 13,8 % Dispergiermittel bezogen auf die Gesamtdispersion).

Bsp-Nr.	Vakuum	10) H ₂ O abdestillieren	Produktviskosität 1 nach Herstellung	Produktviskosität 2 nach Lagerung bei RT	ΔV (PV 2 - PV 1)	Lagerung 40°C	Lösungsviskosität	Salzviskosität
	[mbar]	[l]	[mPas]	[mPas]	[mPas]		[mPas]	[mPas]
61	1020	0	15200	21200	6000	flüssig	1690	1510
62	250	50	7600	10800	3200	flüssig	1460	1540
63	250	100	4840	6280	1440	flüssig	1320	1530

35 **Ergebnis:** Es ist vorteilhaft, Wasser abzudestillieren und durch Dispergiermittel B zu ersetzen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von anionischen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen, die wenigstens ein feinverteiltes, wasserlösliches und/oder wasserquellbares Polymerisat A und eine kontinuierliche wässrige Phase enthalten, wobei diese Phase eine Teilmenge wenigstens eines polymeren Dispergiermittels B aufweist, in dem Monomere, die in dieser wässrigen Phase verteilt sind, einer radikalischen Polymerisation unterworfen werden und nach Beendigung der Polymerisation die Reaktionsmischung mit der Restmenge des Dispergiermittels B nachverdünnt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Dispergiermittel B wenigstens eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus Ether-, Carboxyl-, Sulfon-, Sulfatester, Amino-, Amido-, Imido-, tert-Amino- und/oder quaternären Ammoniumgruppen aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Dispergiermittel B ein Cellulosederivat, Polyvinylacetat, Stärke, Stärkederivat, Dextran, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyamin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polyvinyl-2-methylsuccinimid, Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2, Polyvinyl-2-methylimidazolin und/oder deren jeweiliges Copolymerisat mit Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, (Meth)acrylsäure, Salze und/oder Ester der (Meth)acrylsäure und/oder einer (Meth)acrylsäureamid-Verbindung ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel B ein anionisches Polymerisat ist, das aus wenigstens 30 Gew.-% anionischen Monomeren aufgebaut ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiermittel B ein durchschnittliches Molekulargewicht M_w von maximal 250 000 g/mol aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilmenge des Dispergiermittels B in der wässrigen Phase 60 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Dispergiermittels B, beträgt.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein wasserlösliches, polymeres Dispergiermittel B zusammen mit mindestens einem wasserlöslichen polyfunktionellen Alkohol und/oder dessen Umsetzungsprodukt mit Fettaminen eingesetzt wird.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche polyfunktionelle Alkohole Polyalkylenglycole, Blockcopolymere von Propylen/Ethylenoxid mit Molekulargewichten von 50 bis 50 000, niedermolekulare polyfunktionelle Alkohole und/oder deren Umsetzungsprodukten mit Fettaminen mit C₆-C₂₂ im Alkyl- oder Alkylenrest eingesetzt werden.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Dispergiermittel B zusammen mit mindestens einem polyfunktionellen Alkohol in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, eingesetzt wird.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis des polymeren Dispergiermittels B zu dem polyfunktionellen Alkohol im Bereich von 1,00 : 0,01 bis 1,00 : 0,5 liegt.
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat A aus anionischen, nichtionischen, amphiphilen und/oder kationischen Monomeren aufgebaut ist
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als anionische Monomere
- 30 a.) olefinisch ungesättigte Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride, und die wasserlöslichen Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze derselben
- b.) olefinisch ungesättigte Sulfonsäuren und/oder die wasserlöslichen Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze derselben

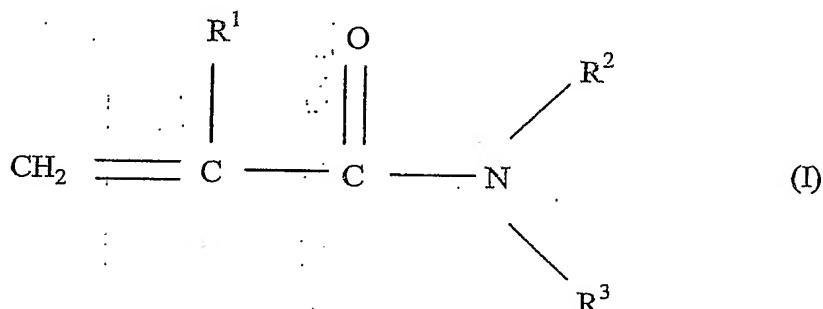
c.) olefinisch ungesättigte Phosphonsäuren und/oder die wasserlöslichen Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze derselben
d.) sulfomethylierte und/oder phosphonomethylierte Acrylamide und/oder die wasserlöslichen Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze derselben

5

verwendet werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionische Monomere, Monomere der allgemeinen Formel I

10



in der

R^1 für einen Wasserstoff oder einen Methylrest, und

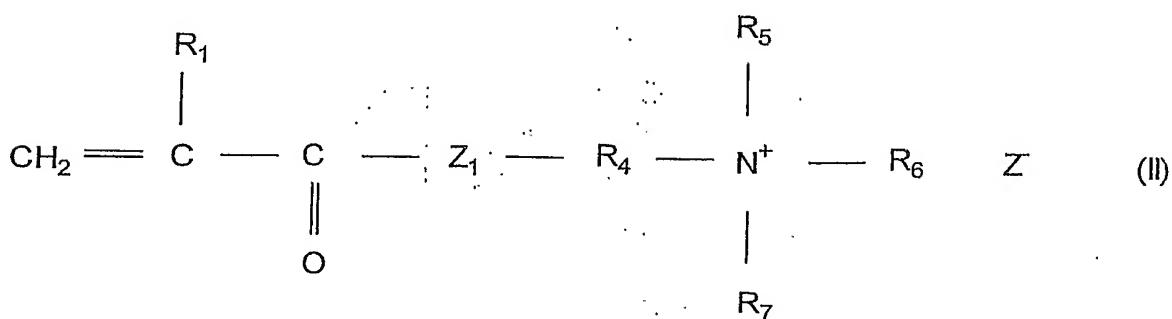
R^2 und R^3 unabhängig voneinander, für Wasserstoff, für einen Alkyl- oder Hydroxyalkyl-Rest mit 1 bis 5 C-Atomen

15 R^2 oder R^3 für eine OH-Gruppe

stehen, eingesetzt werden.

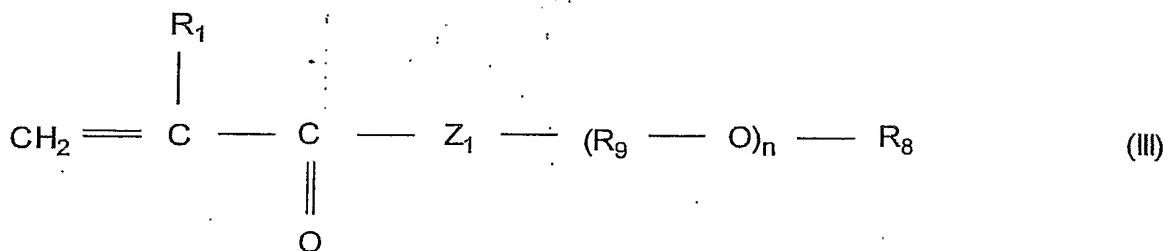
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als amphiphile Monomere, Monomere der allgemeinen Formel (II) oder (III)

20



wobei

5 Z_1 für O, NH, NR₄ mit R₄ für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 R₁ für Wasserstoff oder einen Methylrest,
 R₄ für Alkylen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
 R₅ und R₆ unabhängig voneinander, für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,
 R₇ für einen Alkyl-, Aryl- und/oder Aralkyl-Rest mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen und
 10 Z⁻ für Halogen, Pseudohalogen, SO₄CH₃⁻ oder Acetat stehen oder

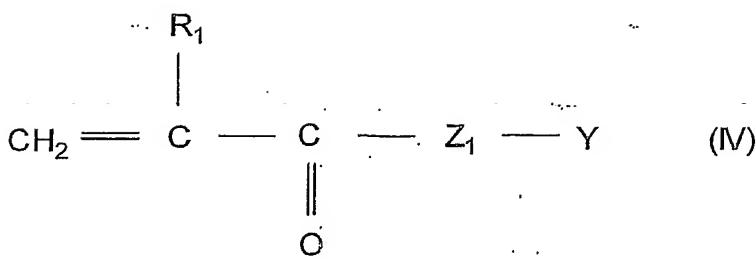


15

wobei

20 Z_1 für O, NH, NR₄ mit R₄ für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,
 R₁ für Wasserstoff oder einen Methylrest,
 R₈ für Wasserstoff, einen Alkyl-, Aryl- und/oder Aralkyl-Rest mit 8 bis 32 Kohlenstoffatomen,
 R₉ für einen Alkylenrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen
 n für eine ganze Zahl von 1 und 50
 25 stehen, eingesetzt werden.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß als kationische Monomere Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



in der

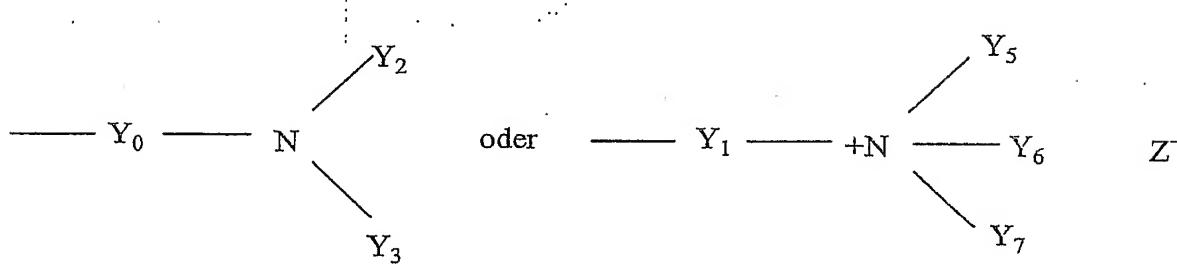
5

R^1 für Wasserstoff oder einen Methylrest,

Z_1 für O, NH oder NR_4 mit R_4 für einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

Y für eine der Gruppen

10



stehen,

15

wobei

Y_0 und Y_1 für einen Alkylenrest oder Hydroxyalkylenrest mit 2 bis 6 C-Atomen,
 Y_2 , Y_3 , Y_4 , Y_5 , Y_6 , Y_7 , unabhängig voneinander, jeweils für einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen,

20

Z^- für Halogen, Acetat, SO_4CH_3^- stehen,
eingesetzt werden.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomerzusammensetzung zur Herstellung des Polymerisates A zu 0 bis

100 Gew.-% aus anionischen Monomeren besteht, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, besteht.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat A ein M_w von $> 1,0 \times 10^6$ g/mol aufweist.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Salzes in einer Menge bis maximal 3,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtdispersion, durchgeführt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung nach der Polymerisation abgekühlt und mit der Restmenge des Dispergiermittels B nachverdünnt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung auf ≤ 35 °C abgekühlt wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung mit 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Dispergiermittels B, nachverdünnt wird.

21. Wasser-in-Wasser Polymerdispersion erhältlich nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20.

22. Verwendung der Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion nach Anspruch 21 in der Fest-Flüssigtrennung in wässrigen Systemen

23. Verwendung der Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen nach Anspruch 21 als Hilfsmittel bei der Papierherstellung.

24. Verwendung der Wasser-in-Wasser-Polymerdispersion nach Anspruch 21 in Retentionsmittel-Systemen bei der Papierherstellung.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von anionischen Wasser-in-Wasser-Polymerdispersionen, die wenigstens ein feinverteiltes, wasserlösliches und/oder wasserquellbares Polymerisat A und eine kontinuierliche wässrige Phase enthalten, wobei diese Phase eine Teilmenge wenigstens eines polymeren Dispergiermittels B aufweist, in dem Monomere, die in dieser wässrigen Phase verteilt sind, einer radikalischen Polymerisation unterworfen werden und nach Beendigung der Polymerisation die Reaktionsmischung mit der Restmenge des Dispergiermittels B nachverdünnt wird sowie die nach dem Verfahren erhältlichen anionischen Polymerdispersionen sowie deren Verwendung, insbesondere in der Papierindustrie.